

COPYRIGHT: 2005, JPO & Japio

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

2005138567

June 2, 2005

TWIN SCREW EXTRUDER OR TWIN SCREW KNEADER

INVENTOR: TAKAHASHI MAMORU; KASAI TETSUSHI; OKAMOTO KATSUHIKO

APPL-NO: 2003409912

FILED-DATE: December 9, 2003

PRIORITY: October 17, 2003 - 2003358101, Japan (JP)

ASSIGNEE-AT-ISSUE: MITSUI CHEMICALS INC

PUB-TYPE: June 2, 2005 - Un-examined patent application (A)

PUB-COUNTRY: Japan (JP)

IPC-MAIN-CL: B 29B007#48

ENGLISH-ABST:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an apparatus for manufacturing a homogenized resin in a step for granulating polyethylene particles produced by a continuous multiple step polymerization using a polymerization catalyst giving a molecular weight distribution so as to be narrow by a single step polymerization without generating a molecular decomposition at a low power consumption.

SOLUTION: A twin screw extruder or twin screw kneader has a screw profile in which a ratio of a minimum screw radius($R_{(1)}$)/a barrel radius($R_{(0)}$) in a kneading zone is in a range of 0.70-0.80, a ratio of a maximum screw radius($R_{(2)}$)/the barrel radius($R_{(0)}$) in the kneading zone is in a range of 0.70-0.90 and a ratio of the minimum screw radius($R_{(1)}$) in the kneading zone/the maximum screw radius($R_{(2)}$) in the kneading zone is in a range of 0.78-1.00 and the screw has a profile as to make the resin flow reverse in the screw such as an inverse helical thread or a seal ring just after the kneading zone screw or a profile as a gate to make the resin flow reverse in the barrel.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-138567

(P2005-138567A)

(43) 公開日 平成17年6月2日(2005.6.2)

(51) Int. Cl.⁷

B29B 7/48
// B29K 23:00

F I

B29B 7/48
B29K 23:00

テーマコード (参考)

4F201

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2003-409912 (P2003-409912)
(22) 出願日 平成15年12月9日(2003.12.9)
(31) 優先権主張番号 特願2003-358101 (P2003-358101)
(32) 優先日 平成15年10月17日(2003.10.17)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000005887
三井化学株式会社
東京都港区東新橋一丁目5番2号
(72) 発明者 高橋 守
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井
化学株式会社内
(72) 発明者 笠井 徹志
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井
化学株式会社内
(72) 発明者 岡本 勝彦
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井
化学株式会社内
Fターム(参考) 4F201 AA04 BA01 BC02 BK02 BK26
BK40 BL08

(54) 【発明の名称】 2軸押出機または2軸混練機

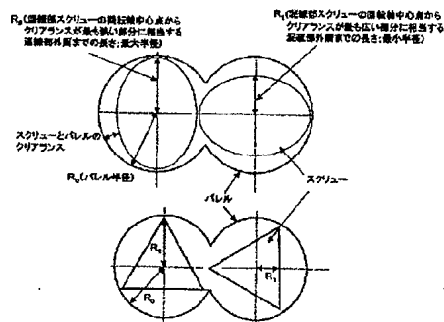
(57) 【要約】

【課題】

連続多段重合で、単段重合品分子量分布が狭いような重合触媒を用いて製造されたポリエチレン粒子を造粒する過程において、低い電力消費で分子分解を生じることなく、均一化された樹脂を製造するための装置を提供すること。

【解決手段】

2軸押出機または2軸混練機のスクリー形状において、混練部の最小スクリー半径(R_1) / バレル半径(R_0) の比が0.70~0.80の範囲にあり、混練部の最大スクリー半径(R_2) / バレル半径(R_0) の比が0.70~0.90の範囲にあり、混練部の最小スクリー半径(R_1) / 混練部の最大スクリー半径(R_2) の比が0.78~1.00の範囲にあり、混練部スクリーの直後に逆ネジやシールリングのようにスクリーに樹脂を逆流させるような形状を有するか、ゲートのようにバレルに樹脂を逆流させるような形状を有している2軸押出機または2軸混練機とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】

混練部の最小スクリー半径(R_1)とバレル半径(R_0)の比 $[R_1/R_0]$ が0.70~0.80の範囲にあり、混練部の最大スクリー半径(R_2)とバレル半径(R_0)の比 $[R_2/R_0]$ が0.70~0.94の範囲にあり、混練部の最小スクリー半径(R_1)と混練部の最大スクリー半径(R_2)の比 $[R_1/R_2]$ が0.78~1.00の範囲にあり、混練部スクリーの直後に逆ネジやシールリングのようにスクリーに樹脂を逆流させるような形状を有するか、ゲートのようにバレルに樹脂を逆流させるような形状を有していることを特徴とする2軸押出機または2軸混練機。

【請求項2】

混練部の手前で樹脂の結晶成分を融解させることを特徴とする請求項1に記載の2軸押出機または2軸混練機。

【請求項3】

請求項1または請求項2に記載の2軸押出機または2軸混練機を用いて、連続多段重合で製造されたポリエチレンを造粒する方法。

【請求項4】

極限粘度 $[\eta]$ が1.5~4.0(dl/g)の範囲にあり、GPCを用いて測定した分子量分布曲線を2つの山にピーク分離したときに、高分子量側にあるピークの M_w (重量平均分子量)/ M_n (数平均分子量)が、1.7~3.5の範囲を満たし、低分子量側のピークの M_w (重量平均分子量)/高分子量側のピークの M_w (重量平均分子量)が0.01~0.15の範囲にあるポリエチレンであることを特徴とする請求項3記載のポリエチレンの造粒方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

連続多段重合で製造されたポリエチレン粒子を造粒する過程において、低い電力消費で、分子分解を生じることなく、均一化された樹脂を製造するための装置に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレン、特に高密度ポリエチレンは、成形のしやすさと剛性、衝撃強度などの製品物性との両立を図るために、分子量が低いエチレン系重合体(流動性付与、剛性付与)と分子量が高いエチレン系重合体(成形時の形状保持性付与、強度付与)の両方を含有することが多い。工業的に製造するときには、例えば「ポリエチレン読本」松浦一雄・三上尚孝編著(工業調査会)155ページ記載のように、重合触媒を第1の重合器に供給して、第1の重合器で片方の成分(例えば低分子量エチレン系重合体)を重合し、その粒子(触媒と低分子量エチレン重合体とを含む)を連続的に抜き出して第2の重合器に輸送して、第2の重合器でもう片方の成分(この場合、高分子量エチレン系重合体)を重合することで、ひとつの粒子に低分子量エチレン系重合体と高分子量エチレン系重合体とを共に含有する重合体粒子を得ることが出来る。

【0003】

一般的に連続多段重合によりポリエチレンを製造する場合、各槽における滞留時間にムラが発生することは避けられない現象である。上記の、二つの重合器からなる場合を例にとれば、第1の重合器における滞留時間が短いために、低分子量エチレン系重合体を十分に含有することなく第2の重合器に輸送されて、第2の重合器で高分子量エチレン系重合体だけを重合してしまうようなケースがある。この場合は、結果としてまわりの粒子よりも粘度が高い重合粒子がある確率で生成してしまう。従来用いられているチーグラ触媒を用いて連続2段重合で製造した高密度ポリエチレンでもこのような状況は生じていたが、チーグラ触媒の場合はひとつの粒子中にある活性点の性能が多岐にわたっていたため、仮に第1の重合器に滞留せずに第2の重合器だけで重合した粒子でも、ある程度分子量が低いエチレン系重合体も生成していた。この結果、重合粒子をペレット状にする造粒

工程における溶融混練によって比較的容易にまわりの粒子とよく混ざり合っただけで均一な構造とすることができた。しかし、特願2003-38079のようにメタロセン触媒を用いた連続2段重合の場合には、ひとつの触媒粒子中にある活性点の性能が均質であるために、例えば、第1の重合器に全く滞留せずに第2の重合器だけで重合した粒子は、分子量が低いエチレン系重合体を含有せずに、高分子量エチレン系重合体のみからなることになる。しかも、このときに分子量が低いエチレン系重合体と分子量が高いエチレン系重合体との分子量差が大きい。このようなエチレン系重合体を、従来の装置を用いた溶融混練で、まわりの粒子とよく混ざり合った均一な構造とするためには十分な混練が必要であり、その結果多くの電力を必要とすることや、混練条件が厳し過ぎるがために分子レベルの切断、すなわち分子切断や分子分解が生じるなどの問題があった。

【0004】

一方で、溶融混練が不十分な場合は、高分子量エチレン系重合体が十分分散せずに局在化しているような混練物を与える。このような混練物をフィルム用に成形した場合にはフィッシュアイが発生し易くなることが一般に知られているため塊状高分子量重合体の低減化や分散状態の一層の改良が求められている。

【0005】

特開2001-150429号公報では、ポリオレフィンのフィッシュアイを軽減する装置が開示されている（フィッシュアイとは、成形品表面に現れる数十～数百 μm オーダーの「ブツ」のことを意味する）。しかし、特開2001-150429号公報においてフィッシュアイを低減しようとしているポリオレフィンにはポリプロピレンであり、フィッシュアイが発生するメカニズムが高密度ポリエチレンの場合とは根本的に異なることが明示してあることから、その低減装置はポリエチレン用とは根本的に異なることが考えられる。

【0006】

特開平11-124439号公報では、ポリオレフィンのフィッシュアイを軽減する装置が開示されている。スクリー形状に関する記載は無いが、混練領域におけるせん断速度が大きいことから、バレルとスクリーとの間隙（クリアランス）が狭いことが推察出来る。クリアランスが狭い部分があると、高いせん断応力が発生するために、消費電力が大きくなることや、分子切断が生じやすいことが懸念される。

【0007】

特許第3207055号公報では、混練部スクリーの翼数が少なくせん断発熱を減らし、かつ、混練室容積を増加させる翼を有するローターを備えたローターからなることを特徴とする連続混練機が開示されている。クリアランスが狭くなる箇所（翼部）が少ないが、クリアランスが狭い箇所は存在するため、消費電力が大きくなることや、分子切断が生じやすいことが懸念される。

【0008】

特公平7-100325号公報では、熱劣化（分子分解）させないように、またフィッシュアイを抑制するために、混練部の長さ（バレル内径）との比を特定の範囲とした2軸連続混練機が開示されている。スクリーとバレルとのクリアランスに関する記述は無いが、高密度ポリエチレン（HDPE）は強い練りを必要とするとの記載があることから、クリアランスが狭いことが推察出来る。クリアランスが狭い部分があると、高いせん断応力が発生するために、消費電力が大きくなることや、分子切断が生じやすいことが懸念される。

【0009】

特開平8-258110号公報には、2軸押出機内のスクリーの一方の溝深さを深く（クリアランスを大きく）し、一方のスクリーのフライト幅あるいは先端部の厚さを他方のそれと異なるようにした2軸押出機が開示されている。低いせん断速度とともに、高いせん断速度を発生させることを目的としている装置であるため、消費電力が大きくなることや、分子切断が生じやすいことが懸念される。

【特許文献1】特願2003-38079

【特許文献2】

特開2001-150429号公報

【特許文献3】特開平11-124439号公報

【特許文献4】特許第3207055号公報

【特許文献5】特公平7-100325号公報

【特許文献6】特開平8-258110号公報

【非特許文献1】ポリエチレン読本、松浦一雄・三上尚孝編著（工業調査会）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明が解決しようとする課題は、連続多段重合で、特に触媒として例えばメタロセン触媒のように触媒の能力として単段重合品分子量分布が狭いような触媒を用いて連続多段重合によって製造されるポリエチレン粒子を造粒する過程において、低い電力消費で、分子分解を生じることなく、均一化された樹脂を製造するための装置を提供することである。連続2段重合した高密度ポリエチレンの場合、第一重合槽と第二重合槽を設計した滞留時間で通過した標準的な重合体粒子は溶融混練する前から分子量が低い分子鎖と分子量が大きい分子鎖とが触媒活性点の分散度合いである、数十ナノメートルオーダーで分散していると考えられる。〔以下の説明では、このような標準的な重合体粒子を構成する低分子量重合鎖を「標準的な低分子量重合鎖」と呼び、高分子量重合鎖を「標準的な高分子量重合鎖」と呼ぶ場合がある。〕一方、低分子量鎖を重合するための重合器に十分滞留することなく、高分子量鎖を重合するための重合器のみでほとんどが重合して得られる重合体粒子は、ほとんどが高分子量鎖であるため、重合粒子サイズである数十～数百 μm のオーダーで高分子量鎖が塊になっている可能性がある。

【0011】

本願発明者らは、

- 1) この塊を形成している高分子量鎖と、数十ナノメートルオーダーで分散している「標準的な高分子量重合鎖」とは同じ分子構造であるし、分子鎖骨格についても「標準的な低分子量鎖」とも大差ない（エチレン以外の α -オレフィンが共重合していたとしても、ごく少量である）ので本質的には混ざってしかるべきものであること、
- 2) 従って、上述の高密度ポリエチレンにおいて、数十～数百 μm のオーダーで分散していない塊状高分子量鎖を標準的な粒子レベルまで均一化するために、高いせん断速度（高いせん断応力）は必ずしも必要ではないこと、
- 3) せん断応力が高いと、消費電力が大きくなったり、分子切断が生じるなど、むしろ好ましくないことが多いという問題があること、
- 4) ただし、均一化のためには、十分な混練履歴を樹脂に与えることは必要であること、

という視点に立ち、メタロセン触媒のように触媒の能力として単段重合品分子量分布が狭いような触媒を用いて製造される連続多段重合ポリエチレン粒子を造粒する過程において、低い電力消費で、分子分解を生じることなく、均一化された樹脂を製造するための新しい押出又は混練装置の開発に到達したのである。

【0012】

すなわち、本発明が解決しようとする課題は、低いせん断応力条件下で、十分な混練履歴を樹脂に与えることが可能な押出機または混練機を提供することである。なお、ポリプロピレンとゴム成分とからなるブロックPPの場合は分子鎖骨格が異なる成分同士の均一分散化なので本質的に異なり、ある程度は高いせん断応力も必要になると考えることができる。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の2軸押出機又は2軸混練機は、低いせん断応力条件下で、十分な混練履歴を樹脂に与えることを目的とし、混練部の最小スクリー半径（ R_1 ）とバレル半径（ R_0 ）

の比 (R_1/R_0) が0.70~0.80の範囲にあり、混練部の最大スクリー半径 (R_2) とバレル半径 (R_0) の比 (R_2/R_0) が0.70~0.94の範囲にあり、混練部の最小スクリー半径 (R_1) と混練部の最大スクリー半径 (R_2) の比 (R_1/R_2) が0.78~1.00の範囲にあり、混練部スクリーの直後に逆ネジやシールリングのようにスクリーに樹脂を逆流させるような形状を有するか、ゲートのようにバレルに樹脂を逆流させるような形状を有している2軸押出機または2軸混練機であることを主要な特徴とする。本発明は、更に混練部の手前で樹脂の結晶成分は融解させることが出来ることを特徴とする2軸押出機または2軸混練機であることが好ましい。混練部のスクリー形状に重要な特徴があるので、スクリーの1端だけを支持している押出機であっても、スクリーの両端を支持している混練機であっても構わない。 R_0 、 R_1 、 R_2 を図1に示す。

【発明の効果】

【0014】

本発明の2軸押出機または2軸混練機を用いて、連続多段重合で、特に触媒として例えばメタロセン触媒のように触媒の能力として単段重合品分子量分布が狭いような触媒を用い連続多段重合で製造されたポリエチレン粒子を造粒すると、既存の押出機または混練機を使用した場合に比べて、低い電力消費で、分子分解を生じることなく、均一化された樹脂を製造することが可能であるという利点がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下に本発明に関わる2軸押出機について、具体的に説明する。なお、混練部のスクリー形状に重要な特徴があるので、スクリーの1端だけを支持している押出機であっても、スクリーの両端を支持している混練機であっても、同方向回転でも異方向回転でも構わない。ここでは、便宜上2軸押出機とする。

【0016】

ホッパー〜混練部の手前

重合粒子（耐熱安定剤、塩酸吸収剤などの所定の添加剤や顔料などを配合してあってもよい）を押出機内に投入するためのホッパー部、樹脂を輸送しながら融解させるスクリー部については、従来公知の装置を用いることが出来る。重合粒子が混練部に到達する前に樹脂の結晶が融解しているよう、ホッパーから混練部までの距離を長くすることが好ましい。重合粒子が混練部に到達したときに樹脂の結晶が残っていると、混練部にて低いせん断速度で混練した際に結晶が溶解せずにそのまま残ってしまい、結果として均一化が進行しないことがある。また、この輸送部のフルフライトスクリー部（図2）の山とバレルとの空隙（クリアランス）が、混練部の最小クリアランスと同等程度であることが好ましい。

【0017】

混練部

混練部の最小スクリー半径 (R_1) とバレル半径 (R_0) の比 (R_1/R_0) が0.70~0.80の範囲にあることを特徴とする。 (R_1/R_0) がこの範囲にあると、低いせん断速度で樹脂に混練履歴を付加することが出来る。0.70未満だと空隙が広すぎるために樹脂に十分な力が伝わらず、樹脂に十分な混練履歴を付加出来ない。0.80を超えると、十分な空隙を得ることが出来ず、結果として樹脂の滞留時間が短くなって、樹脂に十分な混練履歴を付与出来ない。

【0018】

混練部の最大スクリー半径 (R_2) とバレル半径 (R_0) の比 (R_2/R_0) が0.70~0.94の範囲にあり、好ましくは0.70~0.85の範囲にあり、より好ましくは0.70~0.80の範囲にあることを特徴とする。 (R_2/R_0) がこの範囲にあると、低いせん断速度で樹脂に混練履歴を付加することが出来る。空隙が広いために樹脂の滞留時間が長くなり、樹脂に十分な混練履歴を付与出来る。更に消費電力も小さくなり、経済的にも好ましい。0.70未満だと空隙が広すぎるために樹脂に十分な

力が伝わらないために、樹脂に十分な混練履歴を付加出来ない。0.90を超えると、消費電力が大きくなるので、好ましくない。

【0019】

混練部の最小スクリー半径(R_1)と混練部の最大スクリー半径(R_2)の比 $[(R_1)/(R_2)]$ が0.78~1.00の範囲にあり、好ましくは0.85~1.00の範囲にあることが好ましい。 $(R_1)/(R_2)$ がこの範囲にあると、低いずり速度で長い時間樹脂に混練履歴を付加することが出来る。更に消費電力も小さくなり、経済的にも好ましい。0.78未満だと R_1 が小さすぎる、または R_2 が大きすぎることを意味し、樹脂に十分な力が伝わらないために樹脂に十分な混練履歴を付加出来ない、消費電力が大きくなるなどの現象が生じ、好ましくない。

【0020】

本発明においては、 R_1/R_0 、 R_2/R_0 、 R_1/R_2 の値が特定の範囲にあることが重要であり、混練部の形状は円筒型、円周が長さ方向に対して不連続に変動するニーディング型、円周が長さ方向に対して連続的に変動するローター型、いずれでもよい。

【0021】

混練条件として、混練部のスクリー直径が最大(R_2)である位置におけるずり速度が500~50(1/sec)、好ましくは300~50(1/sec)であることが望ましい。ずり速度がこの範囲にあると、分子分解せずに、小さい消費電力で、均一な構造を有する樹脂を製造することが可能である。ずり速度が速すぎると、ずり応力が高くなって、分子分解する懸念がある。ポリプロピレンにゴム成分を均一に分散させるような場合には高いずり速度が有効であるが、連続多段重合により製造した高密度ポリエチレン粒子を造粒する工程において構造を均一化するためには、高いずり応力は必ずしも必要ではない。なお、混練部のスクリー直径が最大(R_2)である位置におけるずり速度(G)は、

$$G = 2 \times \omega \times (R_0/2) / ((R_0/2) - (R_2/2))$$

$$\omega = 1 \text{ 秒当たりのスクリー回転数} \times 2 \times 3.14$$

から求めた。

【0022】

混練部スクリーの直後に樹脂を逆流させるような形状を有するようなスクリーが組み込まれていることを特徴とする。樹脂をせき止めるようなスクリー上のシールリング、バレル側のゲート、フルフライト部とは山の切り方が逆方向になっているスクリー上の逆ネジなど、従来公知の形状のものをを用いることが出来る。このうち、スクリー上の逆ネジが特に好ましい。混練部スクリーの直後にこのような構造を有すると、広い空隙に樹脂が十分に充填するので、低いずり速度で長い時間樹脂に混練履歴を付加することが出来る。混練部スクリーの直後にこのような構造を有していないと、混練部に樹脂が留まることなく流れていってしまうため、結果として滞留時間が短くなり、樹脂に十分な混練履歴を与えることが出来ずに、好ましくない。

混練するエチレン系重合体は、極限粘度 $[\eta]$ が1.5~4.0(d1/g)の範囲にあり、GPCを用いて測定した分子量分布曲線を2つの山にピーク分離したときに、高分子量側の山のピークの $[Mw(\text{重量平均分子量})]/[Mn(\text{数平均分子量})]$ が1.7~3.5の範囲にあり、低分子量側のピークの $Mw(\text{重量平均分子量})/高分子量側のピークの$

$Mw(\text{重量平均分子量})$ が0.01~0.15の範囲にある場合、特に本発明の押出機を用いることが有効である。

【0023】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0024】

次に、分子分解の程度を調べるための極限粘度測定法、進行した構造の均一化状態を評価するための表面粗さ(R_z)測定用サンプル作成法および R_z 測定法等について順次記載する。

〔極限粘度($[\eta]$)〕

デカリン溶媒を用いて、135℃で測定した値である。すなわち重合粒子やストランドなど約20mgをデカリン15mlに溶解し、135℃のオイルバス中で比粘度 η_{sp} を測定する。このデカリン溶液にデカリン溶媒を5ml追加して希釈後、同様にして比粘度 η_{sp} を測定する。この希釈操作をさらに2回繰り返して、濃度(C)を0に外挿した時の η_{sp}/C の値を極限粘度として求める。

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$$

〔平滑度係数R〕

東洋精機社製毛細式流れ特性試験機キャピログラフ1Bを用い、樹脂温度200℃、50mm/min(3.6cm³/min)の速度で樹脂を押し出す。長さL=60mm、直径D=1mmのノズル、またはキャピラリーゲイスの代わりにチューブ形状物を押し出すことが出来る円筒ゲイス(外径4mmφ、スリット=0.5mm、長さ10mm)を取り付ける。重合物がペレット化されていても、気相またはスラリー相中で重合された重合粒子同士が十分に混ざり合っていないと、溶融押出物表面に肌荒れが生じる。

【0025】

このようにして得られたストランドまたはチューブの外側を測定面として表面粗さを測定する。測定には東京精密社製サーフコム1400Dを用いた。測定長さ=10mm、測定速度=0.06mm/秒、サンプリング時間=0.01秒、サンプリングピッチ=0.6μm、測定針の材質はダイヤモンド、測定針の先端=5μmφ、計算規格JIS B0601-1982で計算した十点平均粗さをRzとする。Rzは測定長さ10mmの平均線に対して、最高から5番目までの山頂の標高の平均値と最深から5番目までの谷底の標高の平均値との差の値である。測定は場所を変えて3回行い、その平均値を分散係数Rとする。ここで、3回測定したRzについて標準偏差を求める。標準偏差の値が、3回測定したRzの平均値であるRの値の1/2よりも大きかった場合には再測定を行う。Rが小さいほど、構造の均一化が進行していることを示す。

【0026】

〔重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)、分子量曲線〕

ウォーターズ社製GPC-150Cを用い以下のようにして測定した。分離カラムは、TSK gel GMH6-HT及びTSK gel GMH6-HTLであり、カラムサイズはそれぞれ内径7.5mm、長さ600mmであり、カラム温度は140℃とし、移動相にはo-ジクロロベンゼン(和光純薬工業)および酸化防止剤としてBHT(武田薬品)0.025重量%を用い、1.0ml/minで移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量がMw<1000およびMw>4×10⁶については東ソー社製を用い、1000≤Mw≤4×10⁶についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。分子量計算は、ユニバーサル校正して、ポリエチレンに換算して求めた値である。

【0027】

〔分子量曲線の分離〕

マイクロソフト社製エクセル(登録商標)97のビジュアル・ベーシックを用いてプログラムを作成した。分離する2つの曲線は対数正規分布として、収束計算により分子量分布曲線を分子量が異なる2つの曲線に分離した。分離した2つの曲線を再合成した曲線とGPCで実測した分子量曲線とを比較して、両者がほぼ一致するように初期値を変更しながら計算を実行する。計算はLog(分子量)を0.02間隔に分割して行う。実測、分離した2つの曲線を再合成した曲線ともに面積が1となるように強度を規格化し、[分子量が同じ時の実測の強度(高さ)と再合成した曲線の強度(高さ)の差の絶対値]を分子量が同じときの再合成した曲線の強度(高さ)で割った値が、分子量が10,000~1,000,000の範囲で0.4以下、好ましくは0.2以下、より好ましくは0.1以下、分離したピークの最大位置では0.2以下、好ましくは0.1以下となるまで曲線の分離計算を繰り返す。この際、低分子量側に分離されたピークのMw(重量平均分子量)/Mn(数平均分子量)と高分子量側に分離されたピークのMw/Mnとの差が1.5以下となるようにする。計算例を図3に示す。

【0028】

〔混練用粒子状高密度ポリエチレン(A)〕

〔固体触媒成分の調製〕

200℃で3時間乾燥したシリカ8.5kgを33リットルのトルエンで懸濁状にした後、メチルアルミノキサン溶液(A1=1.42モル/リットル)82.7リットルを30分で滴下した。次いで1.5時間かけて115℃まで昇温し、その温度で4時間反応させた。その後60℃まで降温し、上澄み液をデカンテーション法によって除去した。得られた固体触媒成分をトルエンで3回洗浄した後、トルエンで再懸濁化して固体触媒成分(α)を得た(全容積150リットル)。

【0029】

〔担持触媒の調製〕

十分に窒素置換した反応器中に、トルエンに懸濁させた合成例1にて合成した固体触媒成分(α)をアルミニウム換算で19.60molを入れ、その懸濁液を攪拌しながら、室温下(20~25℃)でジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド37.38mmol/リットル溶液を2リットル(74.76mmol)加えた後、60分攪拌した。攪拌を停止後、上澄み液をデカンテーションで取り除き、*n*-ヘキサン40リットルを用いて洗浄を2回行い、得られた担持触媒を*n*-ヘキサンにリズラリーし25リットルの触媒懸濁液として、固体触媒成分(γ)を得た。

【0030】

〔固体触媒成分(γ)の予備重合〕

攪拌機つき反応器に窒素雰囲気下、精製*n*-ヘキサン15.8リットル、および上記固体触媒成分(γ)を投入した後、トリイソブチルアルミニウム5molを加え、攪拌しながら、固体成分1g当たり4時間で3gのポリエチレンを生成相当量のエチレンで予備重合を行った。重合温度は20~25℃に保った。重合終了後、攪拌を停止後、上澄み液をデカンテーションで取り除き、*n*-ヘキサン35リットルを用いて洗浄を4回行い、得られた担持触媒を*n*-ヘキサン20リットルにて触媒懸濁液として、固体触媒成分(δ)を得た。

【0031】

〔重合〕

第1重合槽に、ヘキサンを45リットル/hr、合成例2で得た固体触媒成分(δ)をZr換算原子に換算して0.11mmol/hr、トリエチルアルミニウムを20mmol/hr、エチレンを7.0kg/hr、水素を125N-リットル/hrで連続的に供給し、かつ重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に拔出しながら、重合温度85℃、反応圧8.5kg/cm²G、平均滞留時間2.5hrという条件で重合を行った。

【0032】

第1重合槽から連続的に拔出された内容物は、内圧0.2kg/m²G、65℃に保たれたフラッシュドラムで未反応エチレンおよび水素が実質的に除去される。

【0033】

その後、該内容物は、ヘキサン35リットル/hr、エチレン3.0kg/hr、水素0.07N-リットル/hr、1-ヘキセン30g/hrとともに第2重合槽へ連続的に供給され、重合温度80℃、反応圧4.5kg/cm²G、平均滞留時間0.8hrという条件で引き続き重合を行った。

【0034】

第2重合槽においても重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に拔出し、該内容物中のヘキサン及び未反応モノマーを溶媒分離装置で除去、乾燥し重合体を得た。

【0035】

次に該重合粒子100重量部に対して、二次抗酸化剤としてのトリ(2,4-ジ-*tert*-ブチル

フェニル) フォスフェートを0.1重量部、耐熱安定剤としてのn-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル) プロピネートを0.1重量部、塩酸吸収剤としてのステアリン酸カルシウムを0.05重量部配合する。この高密度ポリエチレンのGPCチャートを図4に示す。低分子量側の山の M_w/M_n は2.0、高分子量側の山の M_w/M_n は1.9であった。また、低分子量側のピークの $M_w (=27,600)/$ 高分子量側のピークの $M_w (416,000) = 0.07$ であった。 $[\eta]$ は3.1dl/gだった。なお、重合温度を低くする、重合器内での攪拌を遅くすることで M_w/M_n は大きくなる傾向にある。2段重合における各重合槽における水素/エチレン比が異なるほど低分子量側のピークの M_w /高分子量側のピークの M_w 比は大きくなる。

【実施例】

【0036】

押出機としてプラスチック工学研究所社製2軸押出機BT-30(2軸、同方向回転、噛み合い、バレル半径 $R_0 = 15\text{mm}$ 、 $L/D = 47$)を用いた。電圧は200V。メッシュは目開き150 μm のメッシュ1枚を目開き250 μm のメッシュ2枚の間にはさんだものを用いた。スクリュアアレンジの概略を図5に示す。混練部は、 $R_1 = 11\text{mm}$ 、 $R_2 = 14\text{mm}$ 、長さ30mmのニーディングエレメントを3個並べた。ひとつのニーディングは長さが8mm/14mm/8mmのブロックからなっている。各ブロックは直交している。横から見たニーディングエレメントを図6に示す。ニーディングの直後には長さ20mmで1ピッチの逆ネジスクリュアエレメントを2個入れた。ニーディングの手前位置は、スクリュアの根元から530mm、725mm、1185mmのところ計3箇所入れた。ニーディングエレメントの断面を図7に示す。 $R_1/R_0 = 0.73$ 、 $R_2/R_0 = 0.93$ 、 $R_1/R_2 = 0.79$ であった。

【0037】

温度設定は、ホッパー直下を190℃、それ以外は240℃とした。バレル外側には電磁弁により制御されて、温度が上昇すると水が流れる。樹脂温度はダイス付近に組み込まれた樹脂温度計の指示温度とした。

【0038】

高密度ポリエチレン粒子(A)押出量を22g/min、スクリュア回転速度を150rpmで押出し、ストランドを採取した。このときの電流値は56A、樹脂温度は252℃、ストランドの $[\eta]$ は3.1dl/g、表面粗さ R は7 μm だった。なお、最もホッパー口に近いニーディングよりも手前のバレルベント口を開放して樹脂の状態を確認したところ、粒子の結晶は溶解して半透明状になっていた。混練部のスクリュア半径が最大(R_2)である位置におけるずり速度(G)は471(1/sec)であった。

【実施例】

【0039】

実施例1において、ニーディングエレメントをすべて $R_1 = 12\text{mm}$ 、 $R_2 = 13\text{mm}$ 、長さ30mmのニーディングエレメントに変更した以外は実施例1と同様にして樹脂を押し出し、ストランドを採取した。ニーディングエレメントの断面を図8に示す。 $R_1/R_0 = 0.80$ 、 $R_2/R_0 = 0.87$ 、 $R_1/R_2 = 0.92$ であった。

【0040】

このときの電流値は55A、樹脂温度は253℃、ストランドの $[\eta]$ は3.1dl/g、表面粗さ R は7 μm だった。なお、最もホッパー口に近いニーディングよりも手前のバレルベント口を開放して樹脂の状態を確認したところ、粒子の結晶は溶解して半透明状になっていた。混練部のスクリュア半径が最大(R_2)である位置におけるずり速度(G)は236(1/sec)であった。

【実施例】

【0041】

実施例1において、ニーディングエレメントをすべて $R_1 = 11\text{mm}$ 、 $R_2 = 11\text{mm}$ 、すなわち円筒形、長さ30mmのニーディングエレメントに変更した以外は実施例1と同様にして樹脂を押し出し、ストランドを採取した。ニーディングエレメントの断面を図9に

示す。 $R_1/R_0 = 0.73$ 、 $R_2/R_0 = 0.73$ 、 $R_1/R_2 = 1.00$ であった。

【0042】

このときの電流値は53A、樹脂温度は256℃、ストランドの $[\eta]$ は3.1dl/g、表面粗さRは6 μ mだった。なお、最もホッパー口に近いニーディングよりも手前のバレルベント口を開放して樹脂の状態を確認したところ、粒子の結晶は溶解して半透明状になっていた。混練部のスクリュウ半径が最大(R_2)である位置におけるずり速度(G)は118(1/sec)であった。

【0043】

〔比較例1〕

実施例1において、ニーディングエレメントをすべて $R_1 = 11$ mm、 $R_2 = 14.9$ mm、長さ30mmのニーディングエレメントに変更した以外は実施例1と同様にして樹脂を押し出そうとしたが、電流が装置上の上限(70アンペア)を超えてしまうため、実施できなかった。ニーディングエレメントの断面を図10に示す。混練部のスクリュウ半径が最大(R_2)である位置におけるずり速度(G)は4710(1/sec)であった。

【0044】

〔比較例・BR>Q〕

実施例1において、ニーディングエレメントをすべて $R_1 = 11$ mm、 $R_2 = 14.9$ mm、長さ30mmのニーディングエレメントに変更し、スクリュウ回転速度を100rpmとした以外は実施例1と同様にして樹脂を押し出し、ストランドを採取した。このときの電流値は64A、樹脂温度は252℃、ストランドの $[\eta]$ は3.1dl/g、表面粗さRは9 μ mであった。実施例と比較して、電流値が高い。なお、最もホッパー口に近いニーディングよりも手前のバレルベント口を開放して樹脂の状態を確認したところ、粒子の結晶は溶解して半透明状になっていた。混練部のスクリュウ半径が最大(R_2)である位置におけるずり速度(G)は3140(1/sec)であった。

【0045】

〔比較例3〕

実施例1において、押出機を株式会社プラコー社製プラコー65(1軸押出機、バレル直径65mm ϕ 、L/D=28、スクリュウ形状はフルフライト)とし、押出量を500g/min、スクリュウ回転速度を300rpmで押し出し、ストランドを採取した。このときのストランドの $[\eta]$ は3.1dl/g、表面粗さRは110 μ mであった。実施例と比較して表面粗さが大きい。

【0046】

〔比較例4〕

実施例1において、混練部ニーディングの直後の逆ネジエレメントを、長さ20mmで1ピッチの順ネジスクリュウエレメント2個に変更した以外は、実施例1と同様にして樹脂を押し出し、ストランドを採取した。このときの電流値は49A、樹脂温度は247℃、ストランドの $[\eta]$ は3.1dl/g、表面粗さRは58 μ mであった。実施例と比較して表面粗さが大きい。なお、最もホッパー口に近いニーディングよりも手前のバレルベント口を開放して樹脂の状態を確認したところ、粒子の結晶は溶解して半透明状になっていた。

【0047】

〔参考例1〕

三井化学(株)社製ハイゼックス7700Mのペレットを用いて測定した表面粗さRは10 μ mだった。なお、ハイゼックス7700MのGPC曲線をピーク分離して得られた、高分子量側の山の M_w/M_n は5.3である。

【産業上の利用可能性】

【0048】

低い電力消費で、分子分解を生じることなく、均一化された樹脂を製造することが可能であることから、特に触媒として例えばメタロセン触媒のように触媒の能力として単体重合分子量分布が狭いような触媒を用いて連続多段重合にて製造されたポリエチレン粒子を造粒(ペレット化)する工程において、本発明の2軸押出機または2軸混練機を用いる

ことができる。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】 バレルとスクリュー

【図2】 フルフライトスクリュー

【図3】 GPCピーク分離

【図4】 GPCチャート

【図5】 スクリューアレンジ概略

【図6】 ニーディング（実施例1）

【図7】 ニーディング（実施例1）

【図8】 ニーディング（実施例2）

【図9】 ニーディング（実施例3）

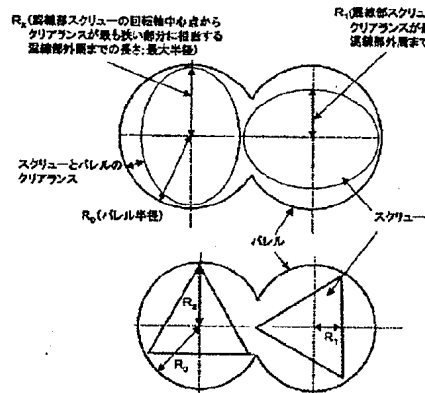
【図10】 ニーディング（比較例1）

【符号の説明】

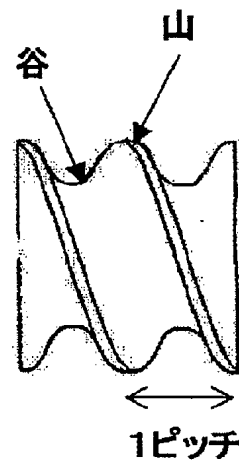
【0050】

- 1 ホッパー
- 2 混練部（ニーディング）
- 3 逆ネジスクリュー
- 4 フルフライトスクリュー

【図1】

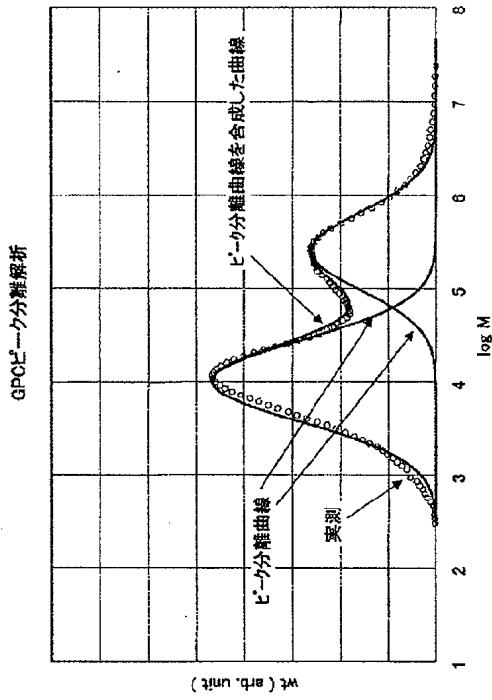


【図2】

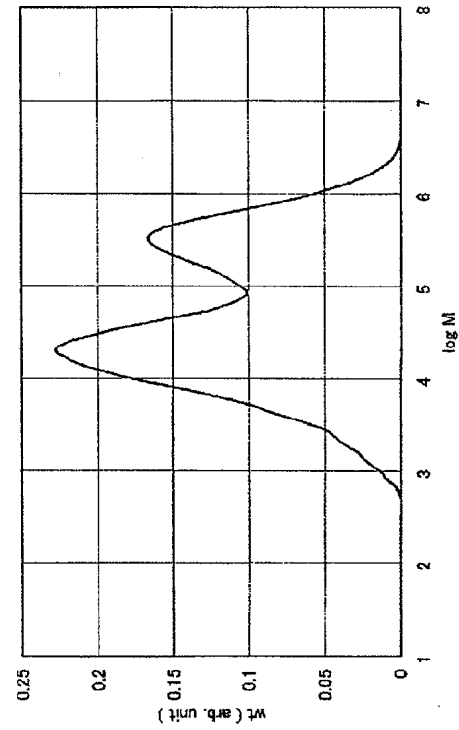


フルフライトスクリュー（輸送部）

【図3】



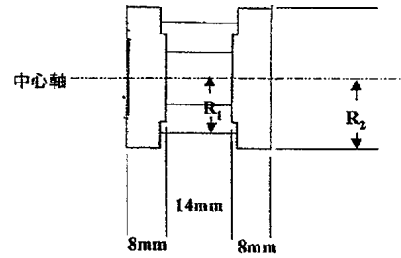
【図4】



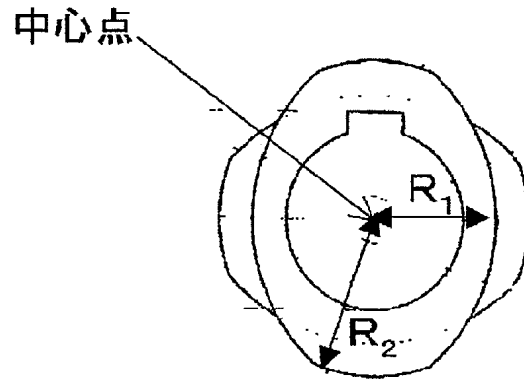
【図5】



【図6】

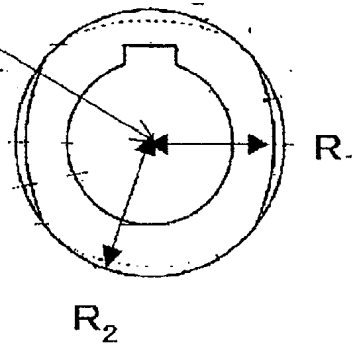


【図7】



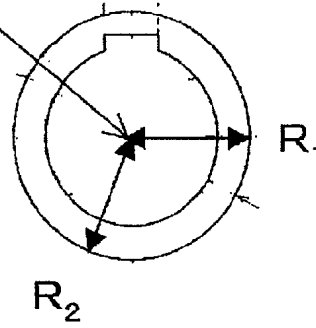
【図8】

中心点



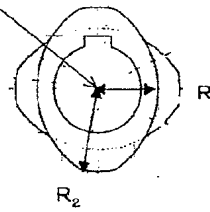
【図9】

中心点



【図10】

中心点



【要約の続き】

【選択図】図 1